

15 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

22 Date de dépôt 23 juillet 1971, à 16 h 30 mn.
Date de la décision de délivrance..... 13 mars 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 14 du 7-4-1972.

51 Classification internationale (Int. Cl.) B 01 d 15/00//C 07 c 7/00.

71 Déposant : Société dite : TORAY INDUSTRIES, INC., résidant au Japon.

73 Titulaire : *Idem* 71

74 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie. Ingénieurs-Conseils, 55, rue d'Amsterdam, Paris (8).

54 Procédé de séparation à l'aide d'un adsorbant solide des composants d'un mélange d'alimentation.

72 Invention de :

33 32 31 Priorité conventionnelle : Demandes de brevets déposées au Japon le 23 juillet 1970, n. 63.961/1970 et le 3 août 1970, n. 67.613/1970 au nom de la demanderesse.

La présente invention concerne un procédé amélioré de séparation en continu, en phase liquide, de deux ou de plus de deux composants d'un mélange d'alimentation liquide à l'aide de particules solides adsorbantes, capables d'adsorber de façon sélective au moins un composant du mélange.

- 5 Plus particulièrement, elle concerne certaines améliorations dans un procédé de séparation en continu, en phase liquide, des composants d'un mélange d'alimentation liquide tels que des isomères de xylène, dont au moins un est adsorbé de façon sélective par contact avec des particules solides adsorbantes, telles que des particules de zéolite, en utilisant un
- 10 système d'écoulement à contre-courant simulé, comme on le décrit ci-après en détail, les améliorations concernant la découverte de techniques permettant la séparation du composant adsorbé de façon sélective avec un degré de pureté élevé et à un coût réduit.

- La plupart des appareillages d'adsorption comportant un adsorbant
- 15 solide, utilisés par exemple pour le séchage des gaz, l'adsorption d'une substance organique ou la séparation de n-paraffines en phase gazeuse, sont utilisés suivant la technique consistant à employer plusieurs lits d'adsorption comprenant les particules adsorbantes solides pour réaliser une adsorption, une désorption et une régénération en phase gazeuse.
- 20 Cependant, cette technique ne peut être utilisée avantageusement pour la séparation en phase liquide car, même lorsque l'opération de sorption est terminée, il reste une quantité considérable de matière d'alimentation liquide non adsorbée dans les espaces vides entre les particules adjacentes d'adsorbant solide, ce qui rend impossible l'obtention du produit désiré
- 25 avec un bon rendement et à un haut degré de pureté.

- Pour remédier à ce défaut, on a proposé auparavant l'utilisation d'un agent de balayage en plus de l'adsorbant, comme il est indiqué par exemple dans Chem. Eng. Prog. 48, 276 (1952). Ceci présente cependant l'inconvénient de compliquer l'opération et d'augmenter le coût de
- 30 l'appareillage de distillation. En particulier, un tel procédé de sorption-désorption en une étape, appliqué à la séparation par adsorption d'un mélange d'alimentation liquide ayant un faible facteur de séparation, tel qu'un mélange d'isomères de xylène, ne peut donner le produit désiré, par exemple le p-xylène, à un degré de pureté élevé.

- 35 Dans le cas d'une séparation par adsorption d'un tel mélange d'alimentation liquide, l'utilisation d'un procédé d'adsorption à lit mobile, dans lequel le lit mobile comprend les particules adsorbantes mises en contact à contre-courant avec les deux courants de matière d'alimentation

liquide et de substance désorbante, augmente apparemment l'effet de purification et donne un produit adsorbé de degré de pureté élevé. Il y a cependant un problème. L'utilisation de particules adsorbantes solides fragiles, telles que particules de zéolite, est impossible et la création
5 de cheminements dans les courants est inévitable à l'échelle industrielle.

Ainsi, selon la demande de brevet japonais publiée n° 15681/67, on a proposé, pour assurer la pureté du produit, un "système d'écoulement à contre-courant simulé" selon lequel les particules adsorbantes solides sont stationnaires. Selon ce procédé connu, la colonne d'adsorption est
10 divisée en quatre zones, c'est-à-dire une zone d'adsorption, une zone de rectification secondaire, une zone de désorption et une zone de rectification primaire, ces zones étant reliées entre elles en série, dans cet ordre, et on maintient un courant fluide circulant en continu à travers les quatre zones en faisant circuler l'effluent liquide de la sortie de la dernière zone
15 vers l'entrée de la première zone, tous les points d'introduction et de soutirage des courants d'entrée et de sortie étant simultanément déplacés à des intervalles de temps déterminés, dans la direction du courant aval, ce qui donne un système d'écoulement à contre-courant simulé selon lequel on réalise un effet semblable à celui obtenu par le procédé d'adsorption
20 à lit mobile ; on peut obtenir un produit d'adsorption de pureté élevée avec un écoulement plus rapide du courant de désorbant passant à travers les quatre zones.

Cependant, le procédé présente également certains défauts : l'écoulement de la matière désorbante dans la zone de rectification et
25 la zone d'adsorption à une vitesse d'écoulement plus élevée est moins économique et diminue l'efficacité de la séparation en ce qui concerne l'action de rectification et d'adsorption de la substance adsorbante. Les inconvénients de ce procédé seront décrits en détail dans ce qui suit en comparaison avec le procédé selon l'invention.

30 L'invention a pour objet, en bref, un nouveau procédé simplifié permettant la séparation du produit d'adsorption de pureté élevée avec une efficacité améliorée et, par conséquent, un prix de revient moindre.

D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description suivante.

35 L'invention concerne une amélioration pour un procédé de séparation en continu, en phase liquide, des composants d'un mélange d'alimentation liquide, dont l'un au moins est adsorbé de façon sélective par contact avec des particules de substance adsorbante solide, utilisant un système d'écoulement

à contre-courant simulé selon lequel on fait passer des courants liquides à travers trois zones disposées en série et reliées circulairement (une zone de désorption, une zone de rectification et une zone d'adsorption) chaque zone étant divisée en plusieurs sections reliées en série, chaque section étant remplie d'une masse de particules d'un adsorbant solide.

5 Selon ce procédé, on introduit le désorbant dans la première section de la zone de désorption, on soutire un effluent de désorption, comprenant un composé adsorbé de façon sélective, de la dernière section de la zone de désorption, on introduit le mélange d'alimentation liquide dans la

10 première section de la zone d'adsorption et on soutire un effluent raffiné, comprenant un composant moins adsorbé et le désorbant, de la zone d'adsorption, tous les points d'introduction et de soutirage des courants liquides pour les différentes sections étant simultanément déplacés, pour une section à la fois, à des intervalles de temps déterminés, dans la direction d'écoulement

15 aval, en maintenant le même ordre de continuité et la même relation dans l'espace entre tous les points, l'amélioration consistant à interrompre les courants liquides passant à travers les trois zones en un point situé entre la zone de désorption et la zone de rectification en faisant circuler directement la première portion de l'effluent de désorption s'écoulant

20 de la dernière section de la zone de désorption, cette portion contenant peu ou pas de désorbant mais contenant le composant adsorbé de façon sélective, et en introduisant la seconde portion, contenant le composant adsorbé de façon sélective de pureté élevée mais à une concentration inférieure par rapport à la première portion, dans un appareillage de

25 distillation à partir duquel on fait circuler une portion du distillat de produit adsorbé comme courant de reflux dans la première section de la zone de rectification.

Selon un mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, l'écoulement des courants liquides à travers les trois zones est également

30 interrompu en un point situé entre la zone d'adsorption et la zone de désorption, et l'effluent raffiné est soutiré en bas de la dernière section de la zone d'adsorption, la première portion de l'effluent raffiné qui ne contient pratiquement pas de composant le moins adsorbable étant directement mise en circulation et la seconde portion de cet effluent,

35 qui contient à la fois le composant le moins adsorbable et le désorbant, étant introduite dans un appareillage de distillation à partir duquel la fraction de désorbant est mise en circulation comme courant de reflux dans la première section de la zone de désorption.

Selon un autre mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on soutire une portion de l'effluent raffiné en un point tel qu'au moins une section de la zone d'adsorption soit en aval de ce point.

L'invention concerne essentiellement un système de séparation par adsorption comprenant trois zones (une zone de désorption, une zone de rectification et une zone d'adsorption) ce système étant illustré en détail dans ce qui suit, en référence aux figures annexées. Pour faciliter l'illustration, on se place dans le cas où le désorbant a un point d'ébullition inférieur à celui du mélange d'alimentation liquide comprenant un produit d'adsorption (composant sélectivement adsorbé) et un raffinat (composants moins adsorbés). Il est cependant bien entendu que l'on peut également utiliser selon le procédé de l'invention un désorbant ayant un point d'ébullition supérieur à celui du mélange d'alimentation liquide.

- 15 - La figure 1 représente un mode de mise en oeuvre préféré du cycle de sorption selon l'invention,
- la figure 2 représente un autre mode de mise en oeuvre préféré du cycle de sorption selon l'invention,
- les figures 3A et 3B représentent schématiquement de façon détaillée le mode de mise en oeuvre illustré dans la figure 2,
- les figures 4, 5 et 6 représentent la sélectivité (α) d'alumino-silicates métalliques cristallins utilisés comme sorbants,
- la figure 7 montre la variation en fonction du temps de la pureté du p-xylène séparé du désorbant dans l'effluent de désorption.

25 Comme l'indique la figure 1, le système de séparation par sorption selon l'invention comprend essentiellement des colonnes remplies de particules d'un sorbant solide divisées en trois zones : (1) zone de désorption, (2) zone de rectification et (3) zone d'adsorption. Ces zones sont disposées en série reliées circulairement dans cet ordre. Chaque zone se compose de plusieurs sections reliées en série dans la direction d'écoulement des courants liquides.

Dans la zone de désorption (1), le composant d'adsorption sélectivement adsorbé sur les particules d'adsorbant solide est désorbé par contact avec un courant de désorbant. Dans la zone de rectification (2), on réalise un contact à contre-courant entre le courant de produit adsorbé et un courant simulé des particules d'adsorbant solide pour obtenir un produit de pureté maximale. Dans la zone d'adsorption (3), il s'effectue une séparation du mélange d'alimentation liquide par adsorption sélective du composant d'adsorption du mélange sur les particules d'adsorbant solide..

Les écoulements des divers liquides sont illustrés dans la figure 1. Le désorbant (12) passe dans la zone de désorption (1) par l'entrée de la première section (101) de la zone, tandis qu'un mélange liquide (13) de désorbant et de produit d'adsorption (le mélange est désigné dans ce qui suit par le terme "effluent de désorption") est soutiré par une sortie de la dernière section (104) de la zone de désorption (1) et s'écoule par l'intermédiaire d'un appareillage de mélange (4) dans une colonne de distillation (5) dans laquelle l'effluent de désorption est séparé en désorbant (14) et du produit d'adsorption. Le désorbant (14) est recyclé, comme on le précisera ci-après. Une portion du produit d'adsorption (15) est soutirée du système comme produit final et l'autre portion (16) passe dans la section de tête (201) de la zone de rectification (2) comme courant de reflux. Le mélange d'alimentation liquide (11), comprenant au moins un produit d'adsorption, pénètre dans la zone d'adsorption (3) par une entrée située entre la zone de rectification et la zone d'adsorption. Le mélange (17) de désorbant et de raffinat, c'est-à-dire les composants les moins adsorbés (ce mélange sera désigné dans ce qui suit par "effluent raffiné"), est soutiré du bas de la section (304) de la zone d'adsorption (3) et passe par l'intermédiaire d'un équipement de mélange (6) dans une colonne de distillation (7) dans laquelle l'effluent raffiné est séparé en désorbant (18) et raffinat (19). Le désorbant (18) est recyclé et le raffinat (19) est soutiré du système. Les courants liquides s'écoulant à travers les trois zones sont interrompus en deux points situés entre les zones de désorption et de rectification et entre les zones d'adsorption et de désorption respectivement, par des moyens appropriés tels que vannes (8, 9).

Les sections de tête (101, 201, 301) des zones de désorption, de rectification et d'adsorption sont simultanément transférées en bas des zones d'adsorption, de désorption et de rectification respectivement, à des intervalles de temps déterminés. On effectue ce transfert en déplaçant tous les points d'introduction et de soutirage de tous les courants liquides (12, 13, 23, 11 et 17) de la colonne d'adsorption (en opérant sur une section à la fois) dans la direction d'écoulement aval. On forme ainsi un système d'écoulement à contre-courant simulé pour lequel les effets sont semblables à ceux réalisés par un procédé d'adsorption à lit mobile selon lequel des courants de reflux viennent à contre-courant en contact avec le fluide occupant les espaces libres situés entre les particules d'adsorbant et l'action de rectification, ayant lieu simultanément avec l'action de désorption dans la zone de désorption, assure la préparation en continu du produit d'adsorption de pureté élevée.

Dans le système décrit ci-dessus dans lequel les produits d'adsorption retournent à la colonne d'adsorption pour avoir une pureté du produit maximale, on simule un courant de particules de sorbant solide s'écoulant dans la direction opposée à celle du courant de reflux des produits par déplacement des points d'introduction et de soutirage des courants liquides de la colonne d'adsorption. Accompagnant le déplacement simulé des particules de sorbant solide, le fluide occupant les espaces libres entre les particules d'adsorbant coule également en direction opposée par rapport au courant de reflux du produit. C'est pourquoi, l'effet de rectification dû au courant de reflux dans la colonne d'adsorption correspond pratiquement à la différence de la vitesse d'écoulement entre le courant de reflux et le courant s'écoulant en direction opposée à celle du courant de reflux. Le volume du fluide occupant l'espace libre est très important en phase liquide et, par conséquent, il n'y a pas avantage du point de vue économique à appliquer le système illustré ci-dessus, tel qu'il est, à une séparation en phase liquide.

C'est pourquoi, la demanderesse a complété l'invention en se basant sur les idées techniques suivantes.

Il est préférable d'utiliser des particules d'adsorbant solide ayant une taille relativement faible pour augmenter la vitesse d'adsorption dans le procédé de séparation par adsorption. La demanderesse a découvert que, si on a obtenu une distribution uniforme du courant d'alimentation liquide à la section d'entrée de la colonne d'adsorption, les courants du liquide s'écoulant à travers les lits de particules d'adsorbant solide sont pratiquement semblables à l'écoulement provoqué par un piston. En conséquence, la demanderesse a observé que l'effluent de désorption s'écoulant du bas de la zone de désorption varie dans sa composition en fonction du temps : au moment situé immédiatement après le déplacement des points de sortie et d'entrée, l'effluent de désorption contient le produit d'adsorption (composant sélectivement adsorbé) à une concentration d'environ 100 % car seul le liquide occupant les espaces libres entre les particules d'adsorbant est chassé, comme par un piston, et, au contraire, au moment où le liquide occupant les espaces libres est totalement éliminé, il commence à s'écouler un effluent de désorption contenant à la fois le produit sélectivement adsorbé sur les particules d'adsorbant et le désorbant et la concentration de désorbant dans l'effluent augmente avec le temps.

En fonction de cette observation, le procédé selon l'invention comporte les modes opératoires suivants : le courant (1) de l'effluent

de désorption sortant en bas de la dernière section (104) de la zone de désorption (1) au cours de la première partie de l'intervalle de temps compris entre les déplacements, cet effluent contenant le produit d'adsorption à une concentration extrêmement élevée est introduit non pas dans un
5 dispositif de fractionnement tel qu'une colonne de distillation (5), mais directement, par l'intermédiaire d'une vanne (21), dans un réservoir (22) où l'effluent est mélangé avec le courant de reflux (16) d'une portion de la fraction du produit d'adsorption séparée par la colonne de distillation (5), et le mélange passe dans la zone de rectification (2) comme courant
10 de reflux (23), ainsi que l'indique la figure 1. Lorsque la concentration en désorbant commence à augmenter dans l'effluent de désorption (13) évacué de la zone de désorption (1), au bout d'un certain temps après le déplacement des entrées et des sorties, on ferme la vanne (21) en ouvrant simultanément la vanne (20), ce qui introduit l'effluent de désorption (13) dans la colonne
15 de distillation (5) et la fraction de produit d'adsorption de la colonne de distillation (5) est divisée en deux portions : une portion étant soutirée (15) comme produit et l'autre étant mise en circulation (16) en haut de la zone de rectification (2) comme courant de reflux (ce dernier reflux s'écoulant de la colonne de distillation (5) dans la zone de rectification (2) est désigné dans ce qui suit par "reflux principal", et le premier reflux
20 s'écoulant directement vers la zone de rectification (2), et non pas par l'intermédiaire de la colonne de distillation, est désigné dans ce qui suit par "reflux de dérivation").

Selon ce procédé, la vitesse d'écoulement du reflux principal
25 s'écoulant au moyen d'un dispositif de fractionnement peut être considérablement réduite et, ainsi, dans le cas où on réalise un écoulement à travers la colonne d'adsorption semblable à l'écoulement idéal provoqué par un piston, on peut réduire la vitesse volumique du reflux principal à un degré égal ou inférieur à celui de la séparation en phase gazeuse.

30 En ce qui concerne le traitement de l'effluent raffiné éliminé de la zone de sorption (3), l'invention fournit deux procédés.

Le premier procédé est illustré en référence à la figure 1. Le courant
(17) de l'effluent global s'écoulant du bas de la dernière section (304) de la zone de sorption (3) est divisé en deux portions : la première portion
35 de l'effluent éliminée pendant la première partie de l'intervalle de temps séparant les déplacements des entrées et sorties, cette portion ayant occupé les espaces libres entre les particules d'adsorbant et ne contenant pratiquement pas de raffinat (composant moins adsorbé), c'est-à-dire consistant essentiel-

lement en désorbant, est dirigée directement (27) par l'intermédiaire de la vanne (25) et du réservoir (26), sans passer par un dispositif de fractionnement, vers la première section (101) de la zone de désorption (1). L'autre portion de l'effluent éliminée au cours de la seconde partie du cycle, qui contient à la fois le raffinat et le désorbant, est introduite 5 par l'intermédiaire de la vanne (24) et du réservoir (6) dans un dispositif de fractionnement, tel qu'une colonne de distillation (7), à partir duquel la fraction de désorbant (18) est dirigée vers la première section (101) de la zone de désorption (1) et la fraction de raffinat est éliminée 10 (19) du système. Ainsi, le procédé réduit les charges thermiques et la consommation des matières utiles par rapport au procédé usuel selon lequel il est nécessaire de chauffer l'effluent global pour sa distillation.

Le second procédé de traitement de l'effluent raffiné, éliminé de la zone d'adsorption, qui est illustré en référence à la figure 2, 15 est caractérisé comme suit :

(1) la zone d'adsorption (3) a un nombre de sections accru. L'effluent raffiné est soutiré en un point tel qu'il reste au moins une section (quatre sections au total dans l'exemple illustré par les figures 2 et 3) en aval de ce point.

20 (2) Au cours de l'opération, le courant liquide total s'écoulant à travers la zone d'adsorption (3) est divisé en deux portions, une portion étant soutirée (17) de la zone (3) comme effluent raffiné et l'autre portion s'écoulant directement dans les sections restantes (305, 306, 307, 308).

25 La première portion de l'effluent raffiné (17) est introduite dans la colonne de distillation (7) à partir de laquelle la fraction de désorbant (18) passe en tête de la zone de désorption. Ce système d'écoulement ne comporte pas la conduite du courant de dérivation indiquée dans la figure 1 par la référence 27.

30 (3) Le nombre de sections existant en aval du point de soutirage de l'effluent de raffinat (17) dans la zone de sorption (3) est déterminé comme suit : la longueur totale des sections du point de soutirage au bas de la dernière section (308) dans la zone d'adsorption doit être telle que la concentration de raffinat contenue dans le courant s'écoulant à travers ces sections soit à peu près nulle en bas de la dernière section (308).

35 (4) Ainsi, le courant ne contenant pratiquement pas de raffinat est introduit directement et en continu dans la zone de désorption par l'intermédiaire de la vanne (9).

Le second procédé réalise le même effet que le premier procédé par l'arrangement d'un nombre accru de sections dans la zone d'adsorption sans comporter le courant de dérivation indiqué dans la figure 1.

Un mode de mise en oeuvre préféré du procédé selon l'invention
5 est résumé comme suit :

(1) la colonne de séparation par adsorption comportant des particules d'un adsorbant solide est constituée de trois zones : une zone de désorption, une zone de rectification et une zone d'adsorption.

(2) Chaque zone est divisée en plusieurs sections adjacentes reliées
10 en série, chaque section étant remplie de particules d'adsorbant solide, et on déplace simultanément tous les points d'introduction et de soutirage des courants liquides, en opérant pour une section à la fois, à des intervalles de temps déterminés, en direction aval, en maintenant le même ordre de continuité et la même relation dans l'espace entre les points,
15 ce qui amène, de façon simulée, les courants liquides en contact à contre-courant avec les particules d'adsorbant solide.

(3) Une portion des produits d'adsorption est dirigée comme courant de reflux vers la section de tête de la zone de rectification, ce qui permet d'obtenir une pureté des produits d'adsorption maximale.

(4) L'écoulement du courant liquide à travers les trois zones est interrompu en un point situé entre la zone de désorption et la zone de rectification, ce qui permet de contrôler avantageusement la vitesse volumique de l'écoulement du désorbant dans les zones de rectification et d'adsorption pour augmenter l'efficacité des particules d'adsorbant solide
20 dans ces deux zones.

(5) L'effluent de désorption contenant le composé sélectivement adsorbé à concentration élevée, que l'on élimine de la dernière section de la zone de désorption au cours de la première partie de l'intervalle de temps séparant les déplacements de tous les points d'introduction et
30 de soutirage, est dirigé comme reflux de dérivation vers la section de tête de la zone de rectification, en même temps que le reflux principal, sans passer par un appareillage de distillation, car l'effluent de désorption a une composition semblable à celle du reflux principal s'écoulant dans la zone de rectification. La raison en est que, en même temps que le déplacement simulé des particules d'adsorbant, il se produit également un déplacement
35 simulé du liquide occupant les espaces libres entre les particules d'adsorbant et, par conséquent, immédiatement après le déplacement, le liquide occupant les espaces vides dans la dernière section de la zone de désorption, que l'on a juste déplacé de la section de tête de la zone de rectification,

a la même composition que le reflux principal.

(6) Le courant liquide total s'écoulant à travers la zone d'adsorption est divisé en deux portions : une portion est soutirée en continu, comme effluent raffiné, en un point tel qu'il reste en aval de ce point au moins une section de la zone d'adsorption, et l'autre portion passe directement dans les sections restantes de la zone ainsi qu'on l'a indiqué précédemment en référence à la figure 2. Les vitesses d'écoulement des deux courants et le nombre de sections existant en aval du point de soutirage de l'effluent raffiné sont déterminés de façon appropriée afin que la concentration du raffinat dans le courant liquide, laquelle concentration décroît lorsque le courant descend à travers les sections, soit égale à environ 0 en bas de la dernière section de la zone d'adsorption et qu'ainsi un courant liquide libéré du raffinat passe à travers la zone de désorption.

Pour réaliser un écoulement semblable à celui provoqué par un piston dans les colonnes d'adsorption, il est utile d'utiliser des particules d'adsorbant de petite taille et une colonne de petit diamètre et d'augmenter la vitesse linéaire du courant liquide. Dans ce but, il est particulièrement important que le courant liquide soit uniformément dispersé dans la portion d'entrée de la colonne de sorption, ce que l'on peut réaliser par des moyens de distribution appropriés tels qu'une plaque de distribution et un tuyau de distribution. On peut également réaliser ceci en divisant par exemple longitudinalement la colonne d'adsorption.

Selon l'invention, tous les points d'introduction et de soutirage des courants liquides sont déplacés en même temps et à des intervalles de temps déterminés à l'avance. On peut effectuer le déplacement en ouvrant et en fermant les vannes disposées sur des tuyaux reliant toutes les sections entre elles et les reliant aux courants liquides entrant et sortant de la colonne. Les vannes utilisées dans le procédé comprennent les vannes à deux ou trois voies commandées, par exemple, par pression d'huile, pression d'air ou énergie électrique.

La conduite d'alimentation du mélange liquide (11), la conduite de reflux (23) et la conduite d'alimentation en désorbant (12) d'une part, la conduite d'effluent de désorption (13) et la conduite d'effluent raffiné (17) d'autre part, peuvent être disposées de façon à être communes entre les vannes et la colonne d'adsorption comme il est indiqué dans la figure 3 illustrée dans ce qui suit. Les conditions opérations du procédé selon l'invention sont indiquées dans ce qui suit.

(1) Le procédé est mis en oeuvre en phase liquide.

Le procédé selon l'invention est particulièrement efficace pour la séparation en phase liquide ; bien que la vitesse d'adsorption dans la séparation en phase liquide soit inférieure à la vitesse d'adsorption dans la séparation en phase gazeuse, le procédé selon l'invention possède les avantages suivants en phase liquide.

A. La durée de service de l'adsorbant est prolongée d'abord parce que le procédé de séparation peut être mis en oeuvre à une température relativement basse et ensuite parce que les impuretés à haut point d'ébullition produites sur les particules d'adsorbant sont éliminées par lavage en continu, ce qui évite une détérioration de l'adsorbant.

B. La consommation des matières utiles est faible.

C. L'appareillage à utiliser dans le procédé est de petite taille.

D. La séparation en phase liquide est particulièrement avantageuse dans le cas où l'on utilise un désorbant ayant un point d'ébullition élevé. Au contraire, dans la séparation en phase gazeuse pour laquelle on utilise un désorbant, il est nécessaire d'opérer à haute température, ce qui abaisse la capacité d'adsorption, provoque des réactions secondaires indésirables et raccourcit la durée de service de l'adsorbant.

(2) Température et vitesse linéaire dans la colonne.

Pour diminuer la chute de pression du courant à travers la colonne d'adsorption, il est utile d'utiliser des particules d'adsorbant de grande taille ou de réduire la vitesse linéaire du liquide. On préfère une taille de particules d'adsorbant (diamètre) comprise entre 0,05 et 5 mm. Lorsque l'on abaisse la vitesse linéaire du courant liquide, l'uniformité du courant liquide tend à diminuer, mais la chute de pression est réduite. On préfère une vitesse linéaire, basée sur la colonne totale, comprise entre 0,5 et 20 cm/s. Lorsque l'on augmente la température, la vitesse d'adsorption croît également, mais la capacité d'adsorption diminue. En outre, une température élevée provoque des réactions secondaires indésirables. Les températures appropriées varient en fonction du procédé particulier mais peuvent être facilement déterminées en considérant les facteurs indiqués ci-dessus.

(3) Taux de reflux, quantité nécessaire d'adsorbant solide, intervalle entre les déplacements de tous les points d'introduction et de sortie et nombre de sections.

Pour assurer au produit d'adsorption, selon l'invention, un degré de pureté élevé, on recycle le produit d'adsorption, comme courant de reflux,

à une vitesse d'écoulement supérieure à celle correspondant au taux de reflux minimal, dans la zone de rectification, ce qui met le composant, de façon simulée, en contact à contre-courant avec les particules d'adsorbant s'écoulant simultanément dans la zone de rectification, comme c'est le cas dans une colonne de distillation. Le terme "taux de reflux" utilisé ici représente le rapport de la vitesse d'écoulement du produit d'adsorption recyclé dans la zone de rectification à la vitesse d'écoulement du produit d'adsorption total soutiré du système. Le taux de reflux minimal varie en fonction de la composition du mélange d'alimentation, de la pureté du produit, de l'adsorbant particulier, etc. Un taux de reflux accru est évidemment désavantageux du point de vue économique. La demanderesse a découvert expérimentalement que le taux de reflux devait être de préférence égal à 1,01-2,0 fois le taux de reflux minimal.

En général, un changement selon lequel le nombre de ces sections est accru et le volume d'adsorbant chargé dans chaque section est diminué, de façon à maintenir la capacité d'adsorption constante, et les intervalles de temps entre les déplacements des points d'introduction et de soutirage sont diminués, présente l'avantage que la quantité totale d'adsorbant nécessaire peut être réduite, et présente l'inconvénient que le nombre de vannes nécessaires augmente avec le nombre de sections. En outre, le raccourcissement des intervalles de temps pose un problème de conception mécanique des vannes pour obtenir un déplacement régulier. D'autre part, une autre modification selon laquelle le volume d'adsorbant à placer dans chaque section est accru et l'intervalle de temps est prolongé, nécessite une quantité plus grande d'adsorbant. En prenant ces facteurs en considération, on peut déterminer de façon appropriée les conditions opératoires.

Après expériences, la demanderesse a découvert qu'un intervalle de 0,5 à 10 mn entre les déplacements est préférable en général. Le nombre de sections doit être déterminé en fonction de l'équilibre d'adsorption, du taux de reflux, de la vitesse volumique du désorbant, de l'intervalle de temps entre les déplacements, etc., et est en général de préférence de 9 à 40. En général, le procédé d'adsorption en phase liquide est beaucoup plus modifié par le déplacement des points d'introduction et de soutirage des courants d'entrée et de sortie et, par conséquent, un nombre de sections plus important est nécessaire par rapport au procédé d'adsorption en phase gazeuse.

La quantité d'adsorbant nécessaire pour le procédé selon l'invention est donnée par la formule suivante :

$$\text{Quantité d'adsorbant nécessaire (t)} = N \times \frac{W \times \theta}{60}$$

dans laquelle N est le nombre de sections, W est le débit apparent de l'adsorbant (t/h) et θ est l'intervalle de temps entre les déplacements (mn).

- 5 Après de nombreuses expériences, la demanderesse a découvert que la quantité d'adsorbant est de préférence comprise entre 5 et 100 tonnes pour 1 tonne de produit adsorbé par minute.

(4) Reflux de dérivation.

- 10 Comme le débit du reflux de dérivation varie en fonction du degré de mélange indésirable entre le produit d'adsorption et le désorbant dans la colonne d'adsorption, en fonction des espaces vides dans la colonne d'adsorption, en fonction du facteur de séparation entre le produit d'adsorption et le désorbant, etc., le débit réel du courant de dérivation doit être déterminé par une expérience type dans laquelle on utilise
- 15 une colonne d'adsorption analogue à celle utilisée pour la production de masse. Dans le cas où on réalise une distribution idéale du liquide dans la colonne d'adsorption, le débit du reflux de dérivation correspond au produit de la fraction de vide de la colonne d'adsorption par le débit apparent de l'adsorbant.

- 20 Le reflux de dérivation ne provoque pas de perturbation particulière dans le fonctionnement de la colonne d'adsorption, même lorsque le reflux contient une petite quantité de désorbant. En général, la concentration du désorbant dans le reflux de dérivation est de préférence de 40 ou 50 % au plus. Lorsque la concentration dépasse ces limites supérieures, la
- 25 quantité de désorbant, qui est adsorbée sur les particules d'adsorbant et se déplace en même temps qu'elles, augmente inévitablement.

(5) Effluent raffiné.

- Le procédé selon l'invention est caractérisé en outre, comme on l'a indiqué ci-dessus, en ce qu'on soutire, comme effluent raffiné, une
- 30 portion du liquide contenant le raffinat s'écoulant à travers la zone d'adsorption, en un point tel qu'il reste en aval de ce point au moins une section de la zone d'adsorption. Le débit approprié de l'effluent raffiné varie en fonction des conditions opératoires, de la composition du mélange liquide d'alimentation, de la sélectivité d'adsorption, du nombre de
- 35 sections, etc. La demanderesse a découvert que le débit approprié était en général compris dans le domaine défini par l'inégalité suivante :

$$\frac{1}{R + F - 0,6 WV} \geq Y \geq \frac{1}{R + F - (WV + 0,7 WC)}$$

dans laquelle Y représente le débit de l'effluent raffiné (m^3/h).
R représente le débit de reflux (m^3/h), F représente le débit du
mélange d'alimentation liquide (m^3/h), W représente le débit apparent
de l'adsorbant (t/h), V représente la fraction de vide par unité de poids
5 d'adsorbant (m^3/t) et C représente la capacité d'adsorption par unité de
poids de l'adsorbant (m^3/t)

Du point de vue économique, il est préférable d'abaisser le débit
dans la mesure où il reste compris entre les limites définies par l'inégalité.

Le procédé selon l'invention est applicable à toutes les méthodes
10 de séparation par adsorption dans la mesure où des particules d'un adsorbant
solide peuvent adsorber sélectivement au moins un des composants d'un
mélange d'alimentation en phase liquide ; on peut ainsi réaliser par exemple
la séparation d'cléfines et de paraffines, la séparation d'hydrocarbures
aromatiques et non aromatiques, ces deux séparations étant réalisées sur
15 des adsorbants tels que le gel de silice ou le charbon actif, ainsi que
la séparation de composés aromatiques alkylés, séparation effectuée sur
de la zéolite, et la séparation de n-paraffines et de leurs isomères,
en utilisant un adsorbant du type tamis moléculaire. En particulier,
les procédés de séparation basés sur des particules d'adsorbant solide
20 trop fragile pour être utilisé dans les lits mobiles ou dans les lits
fluidisés, peuvent être de préférence mis en oeuvre selon l'invention.

Parmi d'autres séparations, on peut effectuer de préférence la
séparation par le procédé selon l'invention de p-xylène à partir d'isomères
du xylène, en utilisant en particulier un adsorbant spécial du type aluminosilicate métallique cristallin.
25

La séparation du p-xylène des isomères du xylène est illustrée avec
plus de détails dans ce qui suit.

Lorsqu'on avait l'intention de séparer sélectivement le p-xylène
de mélanges de xylène, c'est-à-dire d'isomères de xylène comprenant
30 habituellement le p-xylène, le m-xylène, le o-xylène et l'éthylbenzène, on
ne pouvait obtenir auparavant une sélectivité élevée pour tous les types
de mélanges de xylène car la sélectivité variait trop en fonction des isomères
de xylène particuliers. Même l'adsorbant qui possédait une assez grande
capacité pour adsorber sélectivement le p-xylène d'un mélange de xylènes
35 particuliers ne pouvait être appliqué avec succès pour tous les autres
types de mélanges de xylènes, dont la composition varie inévitablement avec
l'origine du mélange. C'est pourquoi, on a désiré impatiemment résoudre le
problème.

On utilise de préférence pour la séparation des xylènes les adsorbants d'alumino-silicates métalliques cristallins suivants :

A. Zéolite X ou -Y substituée par le potassium, de formule $K_2OAl_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot xH_2O$ dans laquelle m est un nombre réel positif et x est un nombre réel.

B. Zéolite -X ou -Y substituée par le baryum représentée par la formule $BaOAl_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot xH_2O$ dans laquelle m et x sont tels que définis plus haut.

C. Zéolite -X ou -Y substituée par le baryum et le potassium.

La demanderesse a découvert de façon surprenante que la sélectivité d'un adsorbant en alumino-silicate cristallin du type faujasite, dont une partie des cations a été substituée par (a) du baryum, (b) du potassium et/ou (c) au moins un métal choisi parmi le zirconium, l'yttrium, le néodyme, le plomb, le thorium, l'uranium et le mercure (ce groupe de métaux étant désigné dans ce qui suit par "groupe A"), varie fortement en fonction du rapport silice/alumine et de la proportion de métaux, c'est-à-dire baryum, potassium ou métal du groupe A, introduits, et que les adsorbants en alumino-silicate cristallin du type de faujasite ont une sélectivité largement améliorée lorsque l'on choisit de façon appropriée le rapport silice/alumine et la proportion de métaux ; les caractéristiques d'adsorption des particules d'adsorption varient trop avec le rapport silice/alumine mais on peut préparer des particules d'adsorbant ayant des caractéristiques d'adsorption souhaitées en mélangeant deux adsorbants dont les caractéristiques d'adsorption diffèrent.

Plus particulièrement, les adsorbants préférés pour la séparation de p-xylène sont les alumino-silicates métalliques cristallins particuliers que l'on classe en trois types :

(1) alumino-silicates métalliques cristallins du type faujasite caractérisés en ce qu'ils ont un rapport silice/alumine inférieur à 4,0 et en ce qu'ils contiennent (a) du baryum, (b) du potassium et (c) au moins un métal (désigné dans ce qui suit par le symbole "M") du groupe

A dans les proportions satisfaisant aux rapports atomiques suivants :

$$K/(K + 2Ba) = 0,0 - 0,5$$

$$M/(K + 2Ba) = 0,0 - 0,5$$

(2) Alumino-silicates métalliques cristallins du type faujasite caractérisés en ce qu'ils ont un rapport silice/alumine supérieur ou égal à 4,0 et en ce qu'ils contiennent (a) du baryum, (b) du potassium et (c) un métal M défini ci-dessus, en proportions satisfaisant aux rapports atomiques suivants :

$$K/(K + 2 Ba) = 0,6 - 1,0$$

$$M/(K + 2Ba) = 0,0 - 0,5$$

(3) Alumino-silicates métalliques mixtes comprenant à la fois les alumino-silicates métalliques cristallins définis dans les paragraphes (1) et (2) précédemment.

On doit noter que les caractéristiques d'adsorption des alumino-silicates utilisés de préférence, c'est-à-dire désignés en général par le nom de zéolite, de type faujasite, dépendent fortement du rapport silice/alumine et de la teneur en métaux. En d'autres termes, dans le cas où le rapport silice/alumine est inférieur à 4, la proportion de métaux indiquée par les deux formules $K/(K + 2Ba)$ et $M/(K + 2Ba)$ doit être de préférence comprise entre 0,0 et 0,5. Au contraire, dans le cas où le rapport est supérieur ou égal à 4,0, la proportion de métaux indiquée par les formules $K/(K + 2Ba)$ et $M/(K + 2Ba)$ doit être comprise de préférence entre 0,6 et 1,0 et 0,0 et 0,5 respectivement. La valeur numérique de "0,0" dans les deux équations signifie qu'il n'y a pas de potassium et/ou de métal M dans l'alumino-silicate et la valeur "1,0" dans la formule précédente signifie qu'il n'y a pas de baryum dans l'alumino-silicate.

Les alumino-silicates métalliques définis ci-dessus ont une sélectivité extrêmement élevée vis-à-vis du p-xylène parmi les isomères de xylène mais une affinité extrêmement faible pour les autres isomères du xylène, c'est-à-dire le o-xylène, le n-xylène et l'éthylbenzène. En d'autres termes, l'alumino-silicate métallique cristallin utilisé comme adsorbant a une excellente sélectivité pour le p-xylène et est ainsi capable de séparer le p-xylène en un degré de pureté élevé et à prix de revient réduit.

Les alumino-silicates métalliques cristallins de type faujasite à utiliser de préférence pour le procédé selon l'invention peuvent être préparés en remplaçant par des ions baryum, potassium ou de métaux M un cation, par exemple un ion sodium, d'une zéolite cristalline de type faujasite, cette zéolite étant disponible ordinairement dans le commerce et pouvant être préparée par une réaction hydrothermique selon laquelle on fait réagir une source de silice telle qu'un silicate de sodium, du gel de silice, etc. avec une source d'aluminium telle que l'aluminate de sodium, etc., de l'hydroxyde de sodium et de l'eau. La synthèse est décrite en détail, par exemple dans les demandes de brevet japonais publiées n^{os} 124/1963, 1639/1961, 20121/1965, 19180/1966, 16941/1967, 3527/1967,

6712/1957, 5722/1968, 12016/1969, 23986/1969, 20387/1967, 5054/1965, 845/1967, 746/1965, 5806/1963, 30611/1969, 3659/1963 et 12016/1969.

5 Le remplacement des ions sodium de la zéolite cristalline de type faujasite par des ions baryum, potassium et des ions de métal M défini ci-dessus peut s'effectuer par des procédés usuels connus tels qu'échange d'ions de ces zéolites. Habituellement, on utilise pour la substitution des solutions aqueuses de sels du métal à substituer aux ions sodium. Les solutions aqueuses peuvent être appliquées séparément ou sous forme de solutions mélangées.

10 Les composés utilisés de préférence pour la substitution comprennent, par exemple, les sels métalliques d'acides inorganiques tels que l'acide nitrique, l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique, les hydroxydes métalliques et autres dérivés inorganiques. On peut également utiliser des sels organiques tels que l'acétate. Parmi ces sels, on préfère le
15 nitrate et le carbonate. On peut utiliser ces sels sous forme de solutions ayant n'importe quelle concentration, mais, dans le cas de solutions aqueuses, on préfère une concentration de 1 à 20 % et, mieux encore de 5 à 10 % en poids.

20 L'échange d'ions peut s'effectuer de façon satisfaisante même à température ambiante, mais on préfère opérer à température élevée, par exemple à 100°C ou plus, pour augmenter la vitesse de réaction. On peut réaliser cet échange par un procédé continu ou discontinu. Le degré de substitution du baryum, du potassium et du métal M au cation tel que l'ion sodium est de préférence supérieur ou égal à 60 % et, mieux encore,
25 supérieur ou égal à 80 % par rapport à l'ensemble des cations contenus.

La zéolite ainsi préparée par échange d'ions contient une quantité importante d'eau et, par conséquent, on doit habituellement la soumettre à un traitement de déshydratation pour l'activer. On peut effectuer le traitement par chauffage de la zéolite à des températures supérieures à
30 100°C mais inférieures à la température de décomposition de la zéolite, par exemple de 150 à 600°C et, mieux encore, de 200 à 500°C, pendant une durée s'étendant de quelques minutes à quelques heures. La zéolite à utiliser selon le procédé de l'invention peut en outre contenir d'autres cations en plus du baryum, du potassium et du métal M sans que cela nuise à ses
35 caractéristiques pour le procédé selon l'invention.

La relation entre la composition de l'adsorbant du type zéolite et la sélectivité par rapport au p-xylène est illustrée dans ce qui suit.

La figure 4 représente la sélectivité (α), définie par la formule suivante :

$$\alpha_{A/B} = \frac{C_{SA}}{C_{SB}} \times \frac{C_{LB}}{C_{LA}}$$

dans laquelle C_{SA} et C_{SB} sont les concentrations des composants A et B respectivement dans la phase adsorbée et C_{LA} et C_{LB} sont les concentrations des composants A et B dans la phase liquide en équilibre avec la phase adsorbée de divers adsorbants du type aluminosilicate différent par le rapport silice/alumine et par la proportion en métaux Ba, K et M. Dans la figure 4, PX, MX, OX et EB représentent le p-xylène, le m-xylène, le o-xylène et l'éthylbenzène, respectivement.

Comme il apparaît dans la figure 4, l'adsorbant ayant un rapport silice/alumine de 3,2 a une sélectivité élevée pour un rapport $K/(K + 2Ba)$ compris entre 0,0 et 0,5, en particulier entre 0,3 et 0,5, mais une faible sélectivité pour les deux rapports sortant de ces domaines. Au contraire, l'adsorbant ayant un rapport silice/alumine de 4,8 a une sélectivité élevée pour un rapport $K/(K + 2Ba)$ compris entre 0,6 et 1,0, mais une faible sélectivité pour les deux rapports sortant de ce domaine. L'adsorbant ayant un rapport silice/alumine inférieur à 4,0 est efficace, en particulier pour la séparation du p-xylène de l'éthylbenzène, par rapport à l'adsorbant ayant un rapport supérieur ou égal à 4,0. Au contraire, ce dernier type d'adsorbant ayant un rapport supérieur ou égal à 4,0 est en particulier efficace pour la séparation du p-xylène des o- et m-xylènes par rapport au premier type d'adsorbant.

La figure 5 représente la relation entre la sélectivité (α) et le rapport silice/alumine; dans les conditions d'essai, le rapport $K/(K + 2Ba)$ est constant et le rapport silice/alumine varie. Il apparaît dans la figure 5 que l'adsorbant ayant un rapport $K/(K + 2Ba)$ de 0,4 a une sélectivité élevée pour un rapport silice/alumine inférieur à 4,0. En revanche, l'adsorbant ayant un rapport $K/(K + 2Ba)$ de 0,8 a une sélectivité élevée pour un rapport silice/alumine supérieur ou égal à 4,0.

On doit noter que l'adsorbant ayant un rapport silice/alumine inférieur à 4,0, lorsque le rapport $K/(K + 2Ba)$ est dans le domaine compris entre 0,0 et 0,5, est en particulier efficace pour la séparation du p-xylène de l'éthylbenzène et que l'adsorbant ayant un rapport silice/alumine supérieur ou égal à 4,0, lorsque le rapport $K/(K + 2Ba)$ est dans le domaine compris entre 0,6 et 1,0, est en particulier efficace pour la séparation

du p-xylène, des o- et m- xylène et que la sélectivité peut varier à volonté par mélange des deux adsorbants, comme on le montre dans la figure 6. La figure 6 montre la relation entre la sélectivité (α) et les proportions de mélange des deux alumino-silicates, dont l'un a un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,2$ et un rapport $K/(K + 2 \text{ Ba}) = 0,4$ et l'autre a un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,8$ et un rapport $K/(K + 2 \text{ Ba}) = 0,8$, la sélectivité (α) étant représentée en ordonnée et les proportions de mélange (%) étant représentées en abscisse.

On peut ainsi préparer, simplement par mélange des deux adsorbants dans des proportions appropriées, un adsorbant ayant une sélectivité désirée, qui dépend de la composition du mélange de xylènes utilisé dans le procédé selon l'invention, l'un des adsorbants utilisé ayant un rapport silice/alumine inférieur à 4,0 et un rapport $K/(K + 2 \text{ Ba})$ compris entre 0,0 et 0,5, et étant approprié au traitement des mélanges de xylènes ayant une faible teneur en o- et/ou m-xylène et l'autre adsorbant ayant un rapport silice/alumine supérieur ou égal à 4,0 et un rapport $K/(K + 2 \text{ Ba})$ compris entre 0,6 et 1,0 et étant approprié au traitement d'un mélange de xylènes ayant une faible teneur en éthylbenzène.

En outre, l'introduction d'au moins un métal, désigné dans ce qui précède par "M", améliore encore la sélectivité par rapport au p-xylène mais affaiblit encore l'affinité pour les autres isomères du xylène, en particulier pour l'éthylbenzène.

La quantité optimale de métal M à substituer au sodium dépend du métal particulier. En général, le métal doit être de préférence présent en quantité satisfaisant au rapport atomique suivant :

$$M/(K + 2 \text{ Ba}) = 0,0 \sim 0,5$$

Le tableau représente la sélectivité (α) de divers adsorbants préparés par introduction de métal M dans des alumino-silicates substitués au potassium et au baryum différant les uns des autres par le rapport silice/alumine et le rapport $K/(K + 2 \text{ Ba})$.

N°	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$K/(K + 2 \text{ Ba})$	$M/(K + 2 \text{ Ba})$	α	
				PX/EB	PX/MX
1	3,2	0,3	0	2,0	4,6
2	3,2	0,3	Zr 0,1	2,3	4,6
3	4,8	0,7	0	2,0	6,5
4	4,8	0,7	Y 0,05	2,2	6,4
5	4,8	0,7	Nd 0,05	2,3	6,4
6	4,8	1,0	0	1,8	6,6
7	4,8	1,0	Pb 0,03	2,3	6,6
8	4,8	1,0	Th 0,03	2,0	6,5
9	4,8	1,0	U 0,04	2,1	6,7
10	4,8	1,0	Hg 0,04	2,2	6,6

Le tableau montre que, parmi les métaux indiqués ci-dessus, le plomb et le mercure sont préférables en particulier.

Le choix d'un désorbant approprié est également important car il influe sur le coût de la séparation. Les désorbants appropriés sont ceux
 5 capables d'être adsorbés sur les particules d'adsorbant à une vitesse d'adsorption élevée et capables de désorber le produit d'adsorption de l'adsorbant et satisfaisant à l'équation suivante dans le système produit d'adsorption-désorbant :

10 Sélectivité (α) = $\frac{Y(1-X)}{(1-Y)X} = 0,2 - 5$

dans laquelle X et Y sont les fractions en poids du produit d'adsorption en phase liquide et en phase adsorbée, respectivement. Lorsque l'on utilise un désorbant faible (ayant une sélectivité dépassant 5), une quantité importante de désorbant est nécessaire pour la désorption, ce qui provoque
 15 l'augmentation de la concentration en désorbant dans le produit d'adsorption et, par conséquent, augmente le coût de la séparation. Au contraire, un désorbant fort (ayant une sélectivité inférieure à 0,2) a tendance à rester en trop grande quantité dans l'adsorbant, ce qui provoque également l'accroissement de la concentration en désorbant dans le produit. En outre,
 20 le désorbant restant non désorbé dans l'adsorbant provoque une réduction de la capacité d'adsorption du produit d'adsorption et, par conséquent, augmente la quantité d'adsorbant.

Le désorbant doit avoir de préférence un point d'ébullition différent de 5°C ou plus du point d'ébullition du produit d'adsorption et
 25 du raffinat. Un désorbant ayant un point d'ébullition extrêmement bas n'est pas souhaitable car il est nécessaire de maintenir une pression élevée pour conserver la phase liquide.

Les désorbants appropriés doivent être choisis en prenant en considération ces facteurs précédents. Les désorbants à utiliser de préférence
 30 en particulier pour la séparation du p-xylène des autres isomères du xylène comprennent, par exemple, les hydrocarbures aromatiques substitués par des groupes alkyle en C₇-C₁₂ tels que le toluène, le o-éthyltoluène, le m-éthyltoluène, le p-éthyltoluène, le triméthyl-1,2,4 benzène, le triméthyl-1,3,5 benzène, le triméthyl-1,2,3 benzène, le n-propylbenzène et les isomères
 35 o- m- et p-diéthylbenzène, ainsi que le chlorure d'éthylidène, le dichloropropane, le chloroforme, le thiophène et analogues.

Les caractéristiques et avantages de l'invention sont résumés comme suit :

(1) le procédé selon l'invention comprend un système de séparation par adsorption selon lequel les lits de particules adsorbantes solides sont divisés en trois zones disposés en série et circulairement reliés : (une zone de désorption, une zone de rectification et une zone d'adsorption), à travers lesquelles on fait passer des courants liquides mais en interrompant l'écoulement entre la zone de désorption et la zone de rectification, ce qui fait qu'il n'existe pas de désorbant dans la zone de rectification ou même s'il en existe, il est présent en quantité bien inférieure par rapport au système de séparation connu décrit dans la demande de brevet japonais publiée n° 15681/1967, ce qui améliore l'efficacité de la rectification.

(2) Selon le procédé de l'invention, on interrompt les courants liquides en un point situé entre la zone de désorption et la zone de rectification et on fait circuler directement une première portion de l'effluent de désorption s'écoulant de la zone de désorption, cette portion contenant peu ou pas de désorbant mais contenant le composant d'adsorption, et on introduit la seconde portion, cette portion contenant à la fois le composant d'adsorption de pureté élevée à une concentration faible par rapport à la première portion et le désorbant, dans un appareillage de fractionnement à partir duquel on fait passer une portion de la fraction de produit d'adsorption comme courant de reflux dans la zone de rectification

Ainsi, le reflux du produit d'adsorption plutôt que celui du désorbant permet non seulement d'obtenir le produit à un degré de pureté élevé mais augmente également la concentration en produit d'adsorption dans la partie supérieure de la zone de rectification, c'est-à-dire qu'il augmente la concentration du produit d'adsorption dans le liquide adsorbé sur les particules adsorbantes, ce qui conduit à une réduction du débit apparent de l'adsorbant.

(3) Comme le courant cyclique du désorbant ne passe pas à travers toutes les zones de désorption, de rectification et d'adsorption, selon le procédé de l'invention, la concentration en désorbant dans l'effluent de désorption et dans l'effluent raffiné est faible et, par conséquent, on réalise des économies substantielles pour le fractionnement du désorbant.

(4) Le procédé connu décrit dans la demande de brevet japonais publiée n° 15681/1967, selon lequel le courant liquide circule à travers tous les lits de particules adsorbantes, nécessite des possibilités de programmation pour la régulation, en particulier pour la variation du débit du courant cyclique chaque fois que toutes les vannes sont modifiées. Au contraire,

le procédé selon l'invention ne nécessite pas d'équipements auxiliaires, tels que des équipements de programmation compliqués pour la régulation du débit du courant cyclique et des pompes, car il n'y a pas de courant cyclique.

- 5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, on effectue la séparation du p-xylène des isomères du xylène.

EXEMPLE 1

- On utilise dans cet exemple un dispositif semblable à celui des figures 10 3A et 3B dont l'ensemble des conduites comporte 71 vannes et qui comprend 16 colonnes verticales reliées en série, toutes les colonnes étant divisées en trois zones (zones de désorption, rectification et adsorption) et chaque zone comprenant 4, 4 et 8 colonnes respectivement. Chaque colonne a un diamètre intérieur de 25 mm, une hauteur de 2,0 m 15 et est remplie, jusqu'à une hauteur de 1,8 m à partir de la base, de particules de zéolite-Y de potassium ayant un rapport silice/alumine de 4,7, les particules sphériques ayant une taille de 1 mm et les particules en forme de coupelle ayant une taille de 1 mm dans l'espace vide restant, c'est-à-dire jusqu'à une hauteur de 0,2 m à partir du haut de la couche 20 de zéolite. La quantité totale de particules de zéolite placées dans les colonnes est de 10,5 kg. Ainsi, le débit d'adsorbant (W) est de $10,5/16 \times 60/5 = 7,9$ kg/h pour un intervalle de déplacement de 5 mn. La capacité d'adsorption (C) et la fraction de vide (V) de l'adsorbant est de 0,26 l/kg et de 1,10 l/kg respectivement. Toutes les conduites et les vannes ont un 25 diamètre intérieur de 2 mm et la distance entre la colonne et la vanne pour le déplacement des points d'introduction et de soutirage des courants liquides doit être suffisamment courte pour éviter une contamination du courant liquide. L'ouverture et la fermeture de toutes les vannes s'effectuent à l'aide d'un appareillage de synchronisation programmé, le temps nécessaire 30 pour l'ouverture et la fermeture étant inférieur à 1 seconde.
- On introduit en continu par la conduite (11) à un débit de 2,1 l/h et à une pression relative de 8 kg/cm^2 , un mélange d'alimentation de 20 % en poids de p-xylène, 40 % en poids de m-xylène, 20 % en poids d'éthylbenzène et 20 % de o-xylène. On introduit en continu, comme courant de reflux, par la conduite (23) du p-xylène ayant une pureté de 99,3 % en poids, après chauffage à 140°C , à un débit de 9,5 l/h et à une pression relative de 10 kg/cm^2 . On introduit en continu par la conduite (12) du diéthylbenzène,

après chauffage à 140°C, à un débit de 5 l/h et à une pression de 12 kg/cm² rel.

Avant introduction des trois liquides, on ouvre 17 vannes correspondant aux références V-1, 5, 9, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 44, 52, 61, 66, 71, 81, 87, 90 et 91 de la figure 3, et on ferme les autres 44 vannes. 5 mn après le début de l'alimentation, on change simultanément ces vannes. Les 27 vannes de référence V-2, 6, 10, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 45, 53, 61, 66, 71, 82, 88, 90 et 91 sont ouvertes et les autres 44 vannes sont fermées, ce qui fait que tous les points d'introduction et de soutirage des courants liquides sont déplacés d'une section (une colonne). On déplace de façon semblable tous les points d'introduction et de soutirage simultanément à des intervalles de temps de 5 mn.

L'effluent raffiné est soutiré en continu à un débit constant de 2,8 l/h, cet effluent contenant le désorbant, c'est-à-dire le diéthylbenzène, à une concentration de 38 % en poids basée sur l'effluent et le p-xylène a une concentration de 2 % en poids basée sur la fraction de xylènes globale contenue. L'effluent de désorption est soutiré à un débit de 13,8 l/h. La quantité globale est introduite dans une colonne de distillation pour séparer le p-xylène du diéthylbenzène. La fraction de p-xylène a une pureté de 99,3 % en poids.

EXEMPLE 2

En utilisant le même appareillage que dans l'exemple 1, on répète le mode opératoire de l'exemple 1 en introduisant en continu, par la conduite (23) comme courant de reflux, un mélange liquide comprenant 20 % en poids de p-xylène de pureté 99,3 % et 80 % en poids de diéthylbenzène, après chauffage à 140°C, à un débit de 9,5 l/h et à une pression de 10 kg/cm² rel.

La concentration en p-xylène de la fraction globale de xylènes contenue dans l'effluent s'écoulant par la conduite (17) est de 2 % en poids. La totalité de l'effluent de désorption s'écoulant à un débit de 13,8 l/h est introduite dans une colonne de distillation pour être séparée en p-xylène et en éthylbenzène. La fraction de p-xylène a une pureté de 98,5 %, plus faible de 0,8 % par rapport à celle de l'exemple 1.

EXEMPLE 3

En utilisant le même appareillage que dans l'exemple 1, on répète le mode opératoire de l'exemple 1, mais en divisant en deux portions de l'effluent de désorption s'écoulant à un débit de 13,8 l/h ; la première portion, soutirée pendant 118 secondes après le déplacement du point de soutirage, est recyclée par la conduite 23 comme courant de reflux (reflux

de dérivation), cette portion étant essentiellement constituée du produit d'adsorption comme on l'indique ci-après en détail en référence à la figure 6, et, par conséquent, n'ayant pas besoin d'être séparée par distillation, et la seconde portion soutirée 118 s après le déplacement est introduite dans une colonne de distillation pour être séparée en p-xylène et diéthylbenzène. La fraction de p-xylène a une pureté de 99,5 %, supérieure de 0,2 % en poids par rapport à celle de l'exemple 1.

Une portion de la fraction de p-xylène est soutirée à un débit de 0,39 l/h du système comme produit final et l'autre portion est recyclée comme courant de reflux (reflux principal). La pureté moyenne du p-xylène dans le reflux de dérivation et dans le reflux principal est de 99,3 % en poids.

L'effluent raffiné s'écoulant par la conduite (17) contient le désorbant à une concentration de 38 % en poids et le p-xylène à une concentration de 2 % en poids basée sur la fraction globale de xylènes contenue dans cet effluent.

La variation de la pureté du p-xylène séparé du désorbant dans l'effluent de désorption avec le temps écoulé entre les déplacements est représentée dans la figure 7, dans laquelle l'ordonnée représente la pureté du p-xylène (% en poids) et l'abscisse représente les temps s'écoulant entre les déplacements (s). Il apparaît dans la figure 7 que la pureté du p-xylène augmente avec l'intervalle de temps et que, par conséquent, on peut obtenir du p-xylène de pureté élevée en distillant la seconde portion de l'effluent de désorption.

Un autre avantage obtenu par le procédé selon lequel la première portion de l'effluent de désorption s'écoulant pendant 118 s après le déplacement est recyclée comme reflux de dérivation est le suivant : le taux de reflux principal, c'est-à-dire le rapport de débits entre le courant de reflux principal à recycler à partir de l'appareillage de distillation et le produit d'adsorption à soutirer du système, peut être fortement réduit par rapport à celui du procédé selon lequel on introduit l'effluent de désorption global dans un appareillage de distillation, c'est-à-dire que le rapport est réduit de 9,5/0,39 (soit 24) à 4,07/0,39 (soit 10) dans le présent exemple, ce qui amène une réduction du coût de distillation.

EXEMPLE 4

En utilisant le même appareillage que dans l'exemple 1, on répète le mode opératoire de l'exemple 1, mais en soutirant par la conduite (17) l'effluent raffiné à un débit de 2,2 l/h et en introduisant le désorbant

par la conduite (12) à un débit de 4,4 l/h, toutes les autres conditions opératoires restant essentiellement les mêmes.

La concentration du désorbant dans l'effluent raffiné est de 23 % en poids, et la concentration de p-xylène dans la fraction globale de xylènes contenue dans l'effluent est de 2 % en poids. La pureté du p-xylène de la fraction globale de xylènes contenue dans l'effluent de désorption est de 98,2 % en poids, ce qui montre que, dans le cas où le débit de l'effluent raffiné est inférieur à celui défini par la formule $R + F - (WV + 0,7 WC)$, au moins une portion des isomères du xylène différent du p-xylène, ces isomères n'étant pas totalement séparés dans la zone d'adsorption et pénétrant ainsi dans la zone de désorption, est incorporée à l'effluent de désorption.

Dans cet exemple, on soutire du système, comme produit final, la quantité totale de p-xylène ayant une pureté de 98,2 % et on fait circuler comme courant de reflux une autre fraction de p-xylène ayant une pureté de 99,3 %.

EXEMPLE 5

En utilisant le même appareillage que dans l'exemple 1, on répète le mode opératoire de l'exemple 1, mais en remplaçant les particules de zéolite-Y de potassium par des particules d'adsorbant fondu sphériques ayant un diamètre de 1 mm et comprenant une zéolite cristalline de type faujasite caractérisée en ce qu'elle a un rapport silice/alumine de 4,7 et en ce qu'elle contient Ba, K et Pb dans une proportion satisfaisant aux rapports atomiques suivants:

$$K/(K + 2Ba) = 0,7$$

$$Pb/(K + 2Ba) = 0,05$$

toutes les autres conditions opératoires restant essentiellement les mêmes.

La concentration du désorbant dans le raffinat est de 38 % en poids et la concentration de p-xylène dans la fraction globale de xylènes contenue dans l'effluent de raffinat est de 1,8 % en poids. La pureté du p-xylène dans l'effluent de désorption est de 99,5 % en poids.

EXEMPLE 6

On répète le mode opératoire de l'exemple 5 mais en utilisant une zéolite cristalline de type faujasite ayant un rapport silice/alumine de 3,0 et contenant des Ba, K et Pb dans une proportion satisfaisant aux rapports atomiques suivants:

$$K/(K + 2Ba) = 0,40$$

$$Pb/(K + 2Ba) = 0,40$$

toutes les autres conditions opératoires restant essentiellement les mêmes.

La concentration de désorbant dans l'effluent raffiné est de 38 % en poids et la concentration de p-xylène dans la fraction globale de xylènes contenue dans l'effluent de raffinat est de 1,9 % en poids. La pureté du p-xylène dans l'effluent de désorption est de 99,5 %.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de séparation continue en phase liquide des composants d'un mélange d'alimentation liquide, au moins un de ces composants étant adsorbé sélectivement par contact avec des particules d'un adsorbant solide, selon lequel on utilise un système d'écoulement à contre-courant simulé dans lequel des courants liquides s'écoulent à travers trois zones disposées en série et reliées circulairement (une zone de désorption, une zone de rectification et une zone d'adsorption), chaque zone étant divisée en plusieurs sections reliées en série, chaque section étant remplie d'une masse de particules dudit adsorbant solide, on introduit le désorbant dans la première section de ladite zone de désorption, on soutire de la dernière section de ladite zone de désorption un effluent de désorption comprenant le composant sélectivement adsorbé, on introduit ledit mélange liquide dans la première section de ladite zone d'adsorption, on soutire de ladite zone d'adsorption un effluent raffiné comprenant un composant moins adsorbé et ledit désorbant et on déplace simultanément tous les points d'introduction et de soutirage desdits courants liquides desdites sections, en opérant sur une section à la fois, à des intervalles de temps déterminés, dans une direction avale, en maintenant le même ordre de continuité et la même relation dans l'espace entre lesdits points, caractérisé en ce qu'on interrompt lesdits courants liquides s'écoulant à travers les trois zones en un point situé entre la zone de désorption et la zone de rectification, la première portion dudit effluent de désorption s'écoulant de la dernière section de la zone de désorption, cette portion contenant peu ou pas de désorbant et contenant ledit composant sélectivement adsorbé, étant mise directement en circulation et la seconde portion, cette portion contenant ledit composant sélectivement adsorbé de pureté élevée mais à une concentration plus faible par rapport à la première portion, étant introduite dans un appareillage de distillation à partir duquel on met en circulation une portion de la fraction de produit d'adsorption comme courant de reflux dans la première section de la zone de rectification.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les courants liquides s'écoulant à travers les trois zones sont également interrompus en un point situé entre la zone d'adsorption et la zone de désorption et en ce que l'effluent raffiné est soutiré en bas de la dernière section de la zone d'adsorption, la première portion dudit

effluent raffiné, cette portion consistant essentiellement en désorbant, étant mise directement en circulation et la seconde portion de cet effluent, contenant à la fois le composant moins adsorbé et le désorbant, étant introduite dans un appareillage de distillation à partir
5 duquel on fait circuler la fraction de désorbant, comme courant de reflux dans la première section de la zone de désorption.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une portion de l'effluent raffiné est soutirée en un point tel qu'il reste en aval
10 de ce point au moins une section de la zone d'adsorption.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'adsorbant solide est un alumino-silicate métallique cristallin et le mélange d'alimentation liquide est un mélange d'isomères du xylène.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'alumino-silicate métallique cristallin est un alumino-silicate métallique cristallin
15 de type faujasite ayant un rapport silice/alumine inférieur à 4,0 et contenant (a) du baryum, (b) du potassium et (c) au moins un métal choisi parmi le zirconium, l'yttrium, le néodyme, le plomb, le thorium, l'uranium et le mercure (désigné ici comme métal "M" en proportions satisfaisant aux rapports
20 atomiques suivants :

$$K/(K + 2Ba) = 0,0 \sim 0,5$$

$$M/(K + 2Ba) = 0,0 \sim 0,5$$

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'alumino-silicate métallique cristallin est un alumino-silicate métallique cristallin
25 de type faujasite ayant un rapport silice/alumine supérieur ou égal à 4,0 et contenant (a) du baryum, (b) du potassium et (c) au moins un métal "M" choisi parmi le zirconium, l'yttrium, le néodyme, le plomb, le thorium, l'uranium et le mercure, en proportions satisfaisant aux rapports atomiques suivants :

$$K/(K + 2 Ba) = 0,6 \sim 1,0$$

30 $M/(K + 2 Ba) = 0,0 \sim 0,5$

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'alumino-silicate métallique cristallin est un mélange d'un alumino-silicate métallique cristallin tel que défini dans la revendication 5, et d'un alumino-silicate métallique cristallin tel que défini dans la revendication 6.

Fig. 1

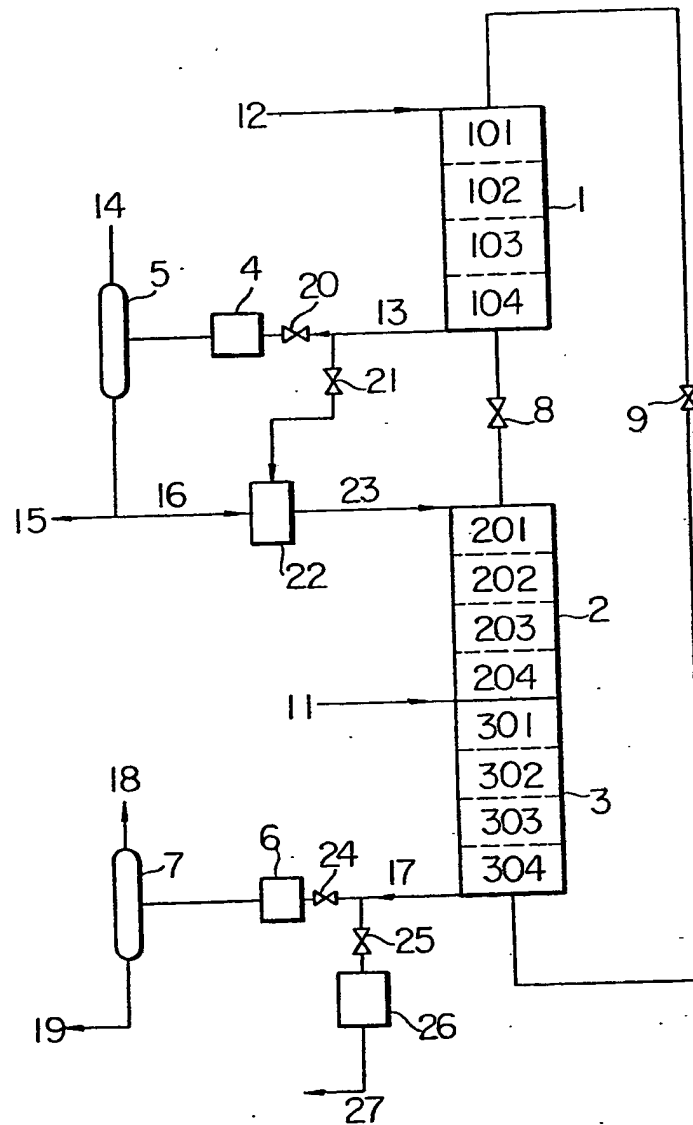
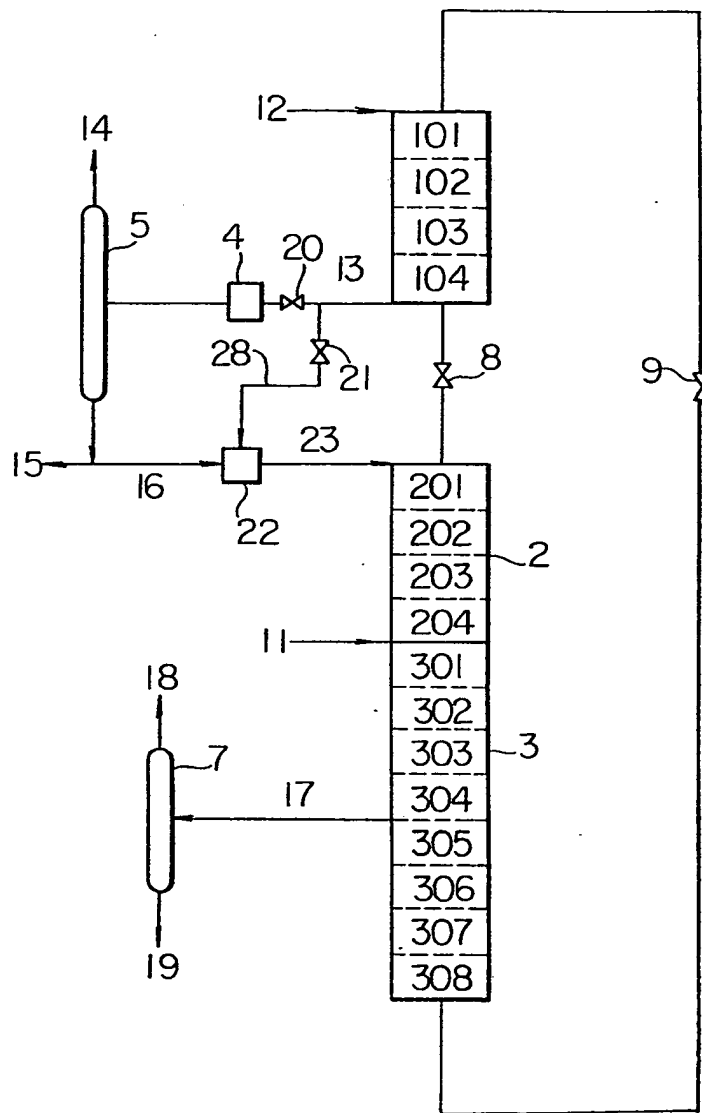
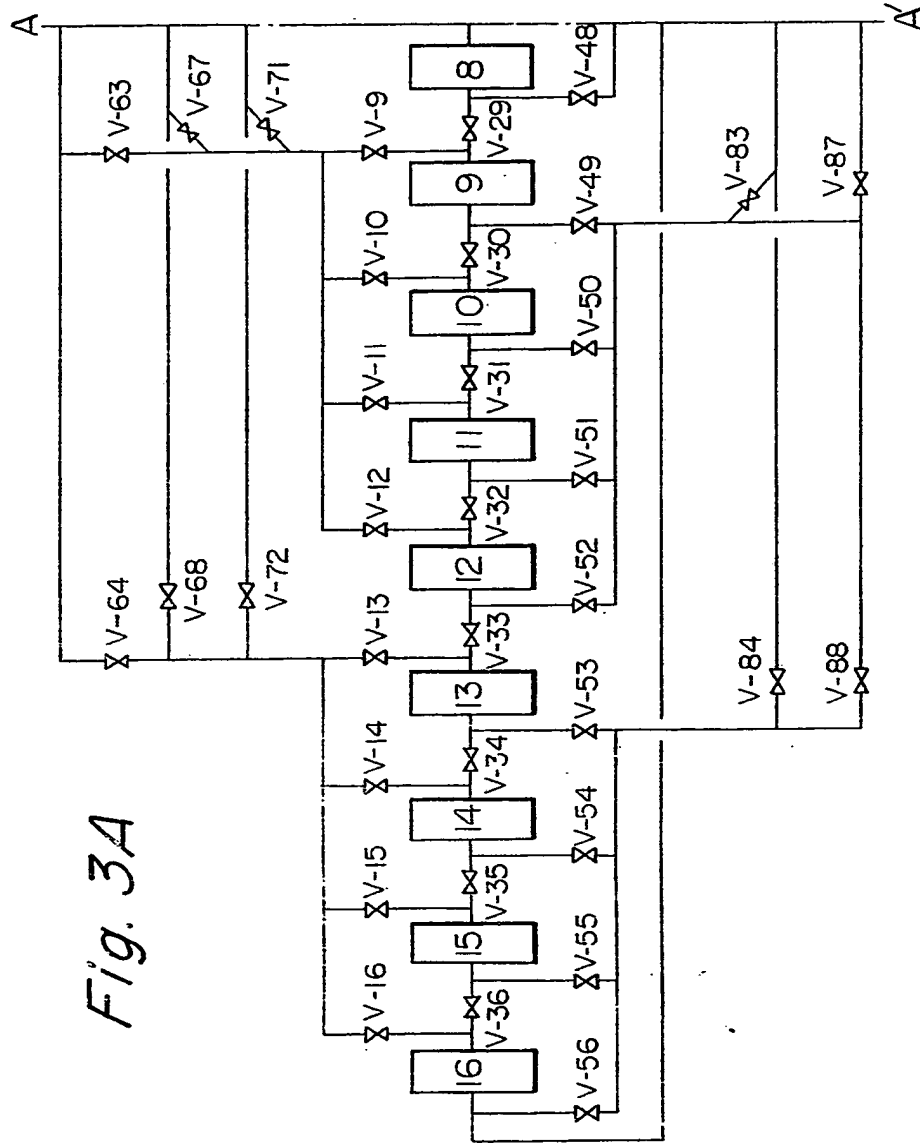


Fig. 2



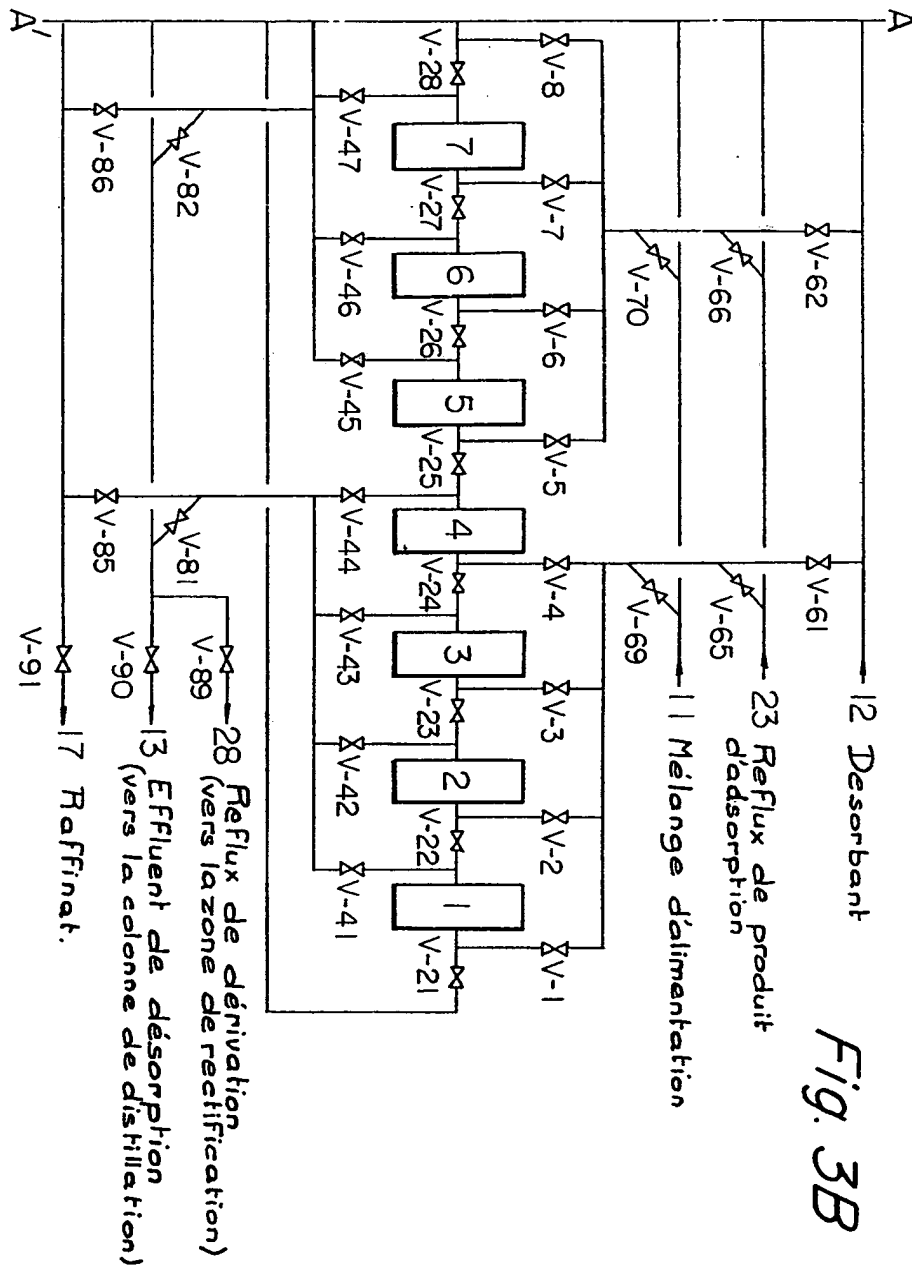


Fig. 4

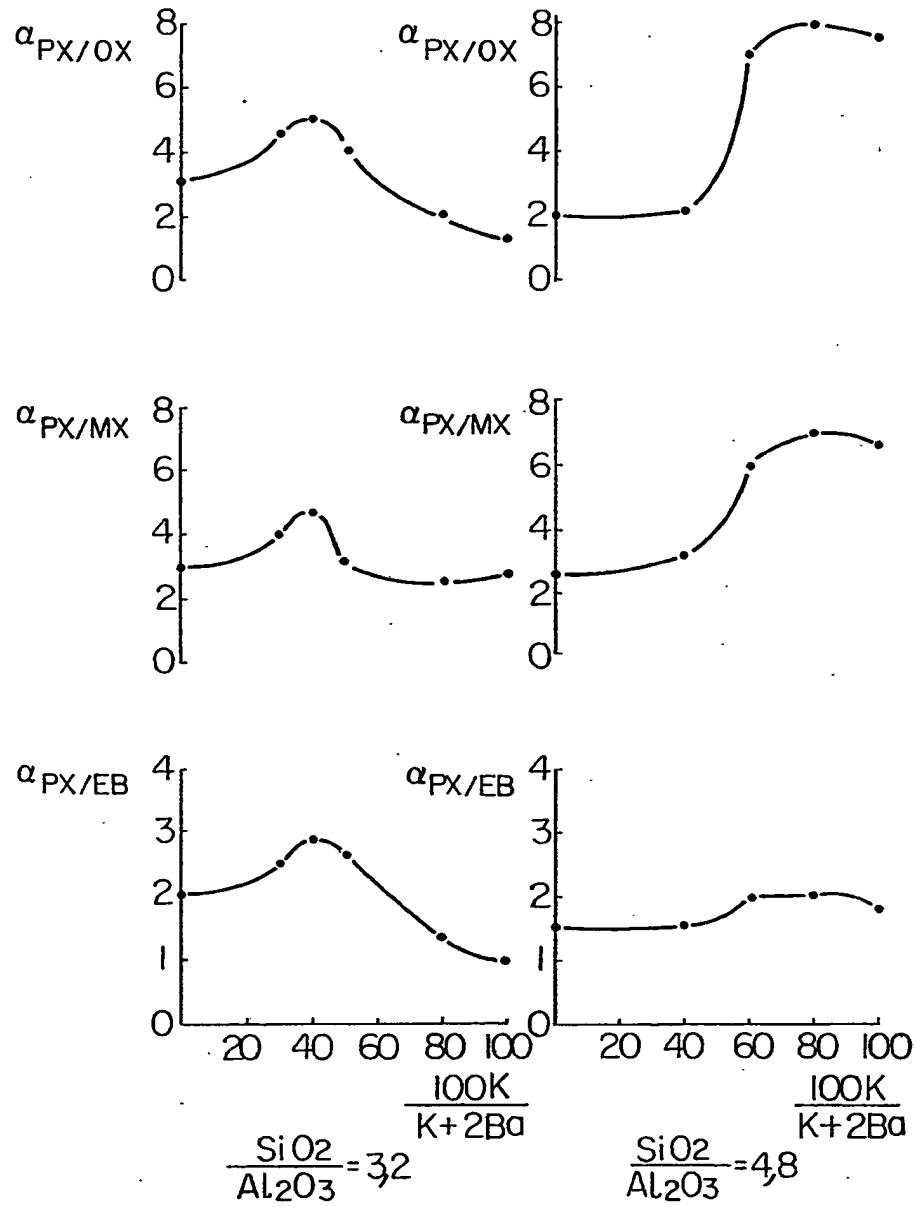


Fig. 5

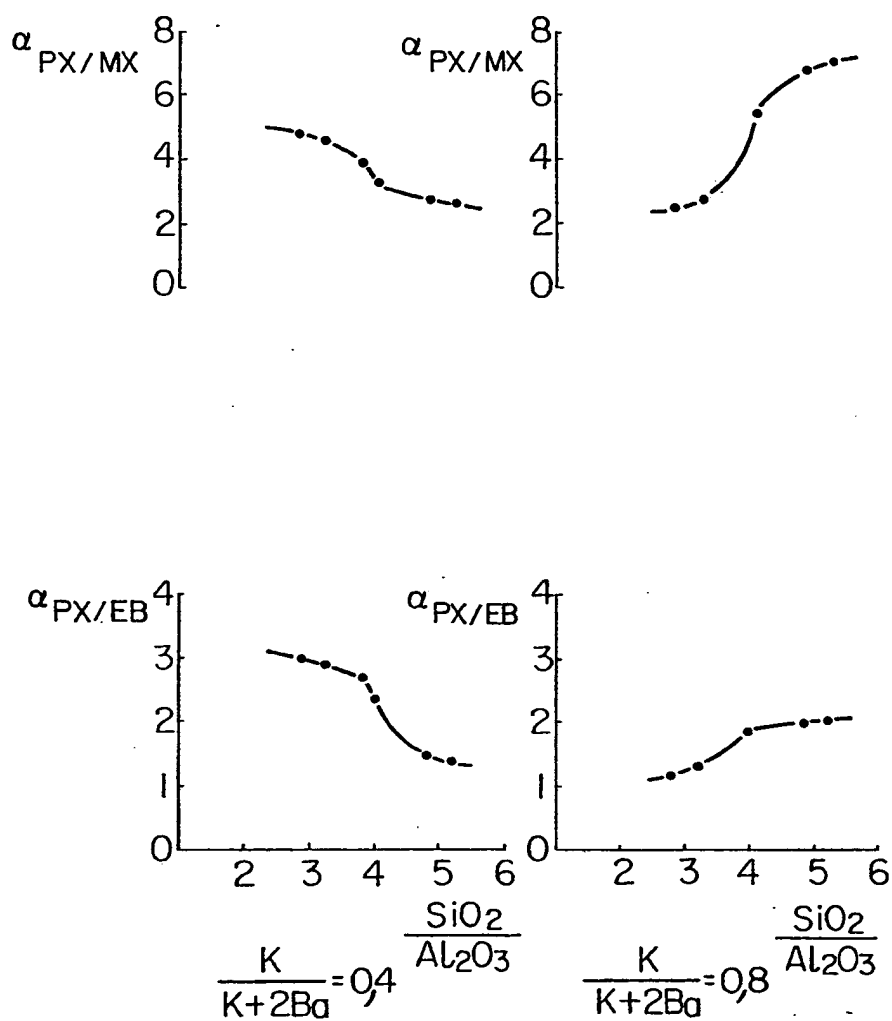


Fig. 6

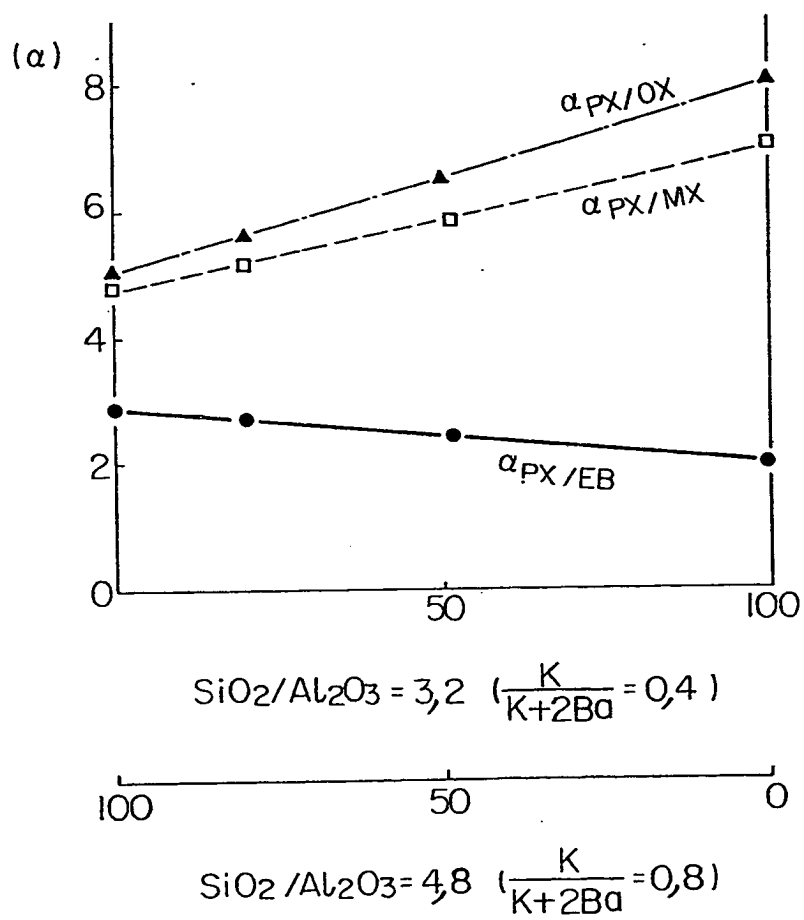


Fig. 7